

УДК 549.761.51

ЧЕРНЫЙ ПОВЕЛЛИТ ИЗ МОЛИБДЕН-УРАНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Г.А. Сидоренко, Н.И. Чистякова

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (ФГУП ВИМС), Москва, vims@df.ru

О.А. Дойникова

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва, doa@igem.ru

Н.В. Чуканов

Институт химической физики РАН, Московская обл., г. Черноголовка, chukanov@icp.ac.ru

И.С. Наумова, В.И. Кузьмин

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (ФГУП ВИМС), Москва, vims@df.ru

Приведены новые данные о чёрном повеллите из молибден-уранового месторождения Южного Казахстана. Дипирамидальные кристаллики его обнаружены в тесной ассоциации с урановыми минералами зоны окисления — уранил-арсенатной слюдкой (урамарситом) и силикатом уранила β -уранофаном. Для изучения минерала привлечены методы: рентгеновская дифрактометрия, ИК-спектроскопия, дифференциальный термический анализ ДТА, аналитическая сканирующая электронная микроскопия АСЭМ, микронзондовый, рентгено-флуоресцентный, лазерно-спектрографический анализы и др. Установлены две разновидности повеллита: кристаллический (в уранофане) и рентгеноаморфный (в урановой слюдке). Обсуждаются причины редкой для повеллита черной окраски, которая имеет радиационное происхождение и может служить характерным признаком в практике поиска месторождений радиоактивных элементов.

В статье 9 рисунков, список литературы из 10 названий.

Ключевые слова: повеллит, урамарсит, уранофан, молибден-урановое месторождение Бота-Бурум, Южный Казахстан.

При изучении зоны окисления молибден-уранового месторождения Бота-Бурум (Южный Казахстан) внимание минералогов привлекли черные тетрагональные дипирамидальные кристаллы размером 0.3–1 мм, которые лишь в тонких сколах просвечивают красными тонами. Отдельные кристаллики как бы впаяны в кристаллическую урановую слюдку урамарсит (рис. 1) (Сидоренко и др., 2007). Сростки этих разно ориентированных кристаллов покрывают поверхности (рис. 1с) или залечивают трещины вмещающей породы — карбонатизированного фельзит-порфира. Правильные дипирамиды черного цвета обнаружены как включения и в радиально-лучистых агрегатах (рис. 2) медово-желтых кристаллов бета-уранофана (минерал-матрица определен методом рентгеновской дифрактометрии).

Состав черного минерала из разных ассоциаций (разных минеральных матриц) был проанализирован микрорентгеноспектральным, рентген-флуоресцентным и лазерно-спектрографическим методами. Элементный состав черных кристаллов в образцах из различных ассоциаций (слюдковой и уранил-силикатной) одинаковый: минералообразующими элементами являются Са, Мо. Картины распределения элементов в характеристическом излучении (для образца слюдковой ассоциации) приведены на рисунке 3. Количественный состав этих черных дипирамид был изучен на микроанализаторе JXA-8100 (JEOL,

Япония). Установлено близкое для разных образцов содержание в минерале основных элементов — кальция и молибдена. Для минерала из уранил-силикатной ассоциации (вес. %): СаО — 26.91, МоО₃ — 73.12; для минерала из слюдковой ассоциации СаО — 26.63, МоО₃ — 73.69. Это соответствует составу повеллита и формуле СаМоО₄. В первом анализе отмечено присутствие Fe (< 1%), что связано с оксидными примазками; незначительное содержание других элементов (Cu, U, Pb, Y, As и др.) обусловлено механическими примесями уранильных и глинистых минералов.

Блеск поверхности кристаллов алмазный до смолистого, чаще полуметаллический. Дипирамидальные кристаллы с алмазным блеском под оптическим микроскопом обнаруживают несовершенство и шероховатость поверхности граней. При этом, однако, выявляется некоторое различие оптических свойств повеллита из разных ассоциаций. Кристаллы, включенные в β -уранофан (условно назовём их «силикатные»), оптически *анизотропны*, а вкрапленные в урановую слюдку («слюдковые») — *изотропны*. Это подтверждается и существенным различием ИК-спектров повеллита из разных минеральных ассоциаций (рис. 4). Такое различие спектров отражает структурное состояние минерала и вполне может быть связано как с различием условий образования, так и с условиями последующего существования кристаллов. Этот факт побудил нас к раздел-

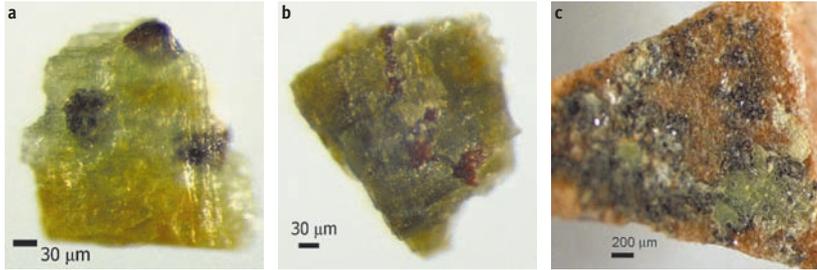
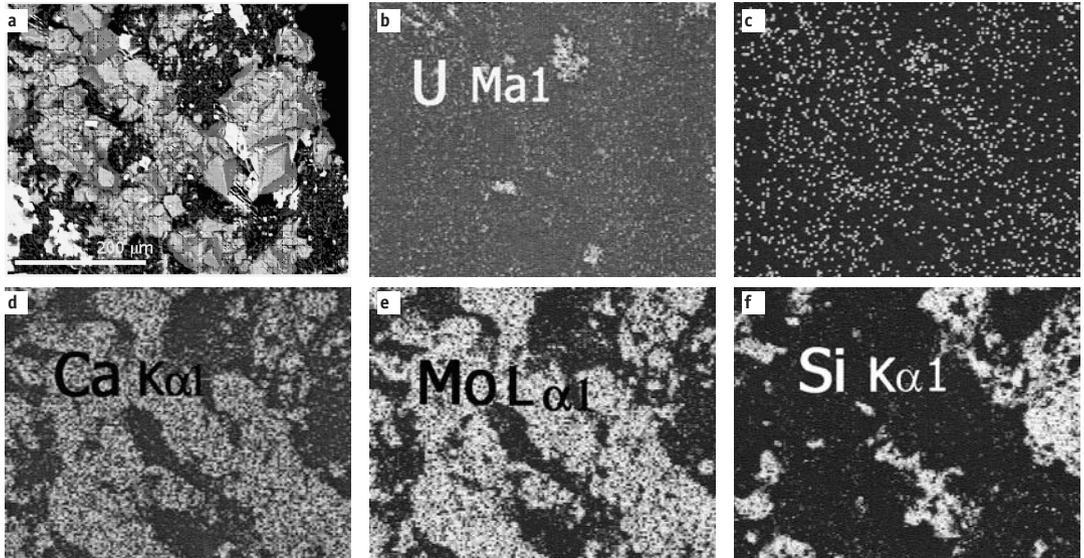
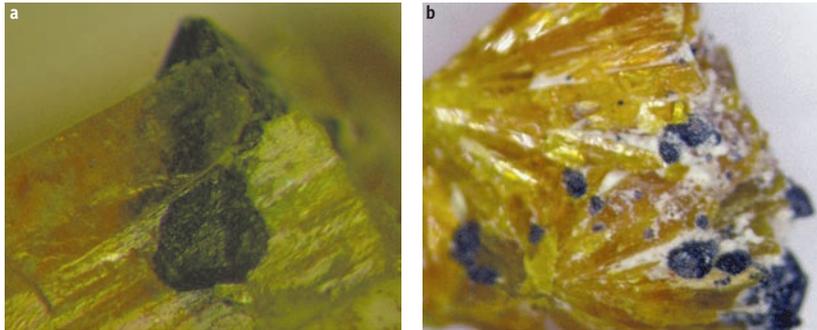


Рис. 1. Черный повеллит, слюdkовая ассоциация: индивидуализированные дипирамидальные кристаллы, вкрапленные в уранит (a, b) и сротки кристаллов, покрывающие поверхность породы (c).

Рис. 2. Черный повеллит: включения дипирамидальных кристаллов в агрегатах желтых кристаллов бета-уранофана (a), уранофановая ассоциация с тальком (b). a) Увеличение 100 \times , b) Увеличение 20 \times .

Рис. 3. Микрондовый анализ повеллита (образец слюdkовой ассоциации): a – сротки метамиктных кристаллов повеллита (серое) в силикатной матрице (черное) с зернами урановой слюдки (белое), изображенные в отраженных электронах; b–f – изображения в характеристическом излучении элементов: урана, мышьяка, кальция, молибдена, кремния (соответственно).



ному рассмотрению каждой разновидности повеллита. Оптически анизотропный Са-молибдат с ИК-спектром повеллита явился предметом более детального изучения. Изотропный повеллит был изучен менее детально из-за крайне малого количества материала, хотя и являлся исходным объектом научного интереса.

Задачей нашего исследования было объяснение редко встречаемого чёрного цвета повеллита. Причин изменения характерной окраски минерала может быть несколько: (1) рассеянная минеральная микропримесь

(например – розовая окраска кварца, обусловленная микрофазой гётита); (2) изоморфные примеси; (3) структурные нарушения, вызванные радиационным облучением (например, дымчатая окраска кварца), которые могут быть удалены прокаливанием с восстановлением цвета минерала.

Чёрный повеллит из силикатной ассоциации

Кристаллы оптически одноосны, показатель преломления более 1.780. Плотность по-

веллита определялась микрообъемометрическим методом М.М. Василевского. Результаты измерений колеблются в пределах: 4.023 – 4.195 г/см³, среднее значение плотности по шести измерениям равно 4.128 г/см³, что существенно ниже значений, указываемых для повеллита в справочниках (по В.В. Фекличеву (1977) – 4.54 – 4.23; по Е.К. Лазаренко (1963) – 4.25 – 4.52). После прокаливания при 600°C в течение часа значение плотности становится типичным для повеллита 4.249 г/см³.

Рентгенография черных кристалликов из силикатной ассоциации дает четкую дифракционную картину хорошо окристаллизованного повеллита с незначительной примесью бета-уранофана (дифрактометр X'Pert PRO, Panalytical, CuK α излучение). Параметры тетрагональной элементарной ячейки черного повеллита: $a = 5.227 \text{ \AA}$, $c = 11.428 \text{ \AA}$, $c/a = 2.186$. После прокаливания порошка (до 700°C) четкий характер дифрактограммы сохранился, значения параметров практически (в пределах точности метода) не изменились: $a = 5.229 \text{ \AA}$, $c = 11.430 \text{ \AA}$, $c/a = 2.186$.

Привлечение ИК спектроскопии (спектрометр SPECARD 75 IR) позволило получить четкий, типичный для повеллита ИК-спектр (рис. 4), показывающий незначительную примесь силиката (талька).

Дифференциальный термический анализ истертых в порошок черных кристаллов показал, что при нагревании в широком интервале температур (до 900°C) на кривой ДТА фиксируется широкий экзотермический эффект при общей потере массы 1.46% (рис. 5), а дальнейшее прокалывание ведёт к текстурно-структурному упорядочению. Отвечая на вопрос о природе экзотермического эффекта, гипотетически можно допустить, что термическое воздействие снимает внутренние напряжения, повышенную потенциальную энергию, накопленную кристаллом.

Для выяснения причин черной окраски повеллита была привлечена аналитическая сканирующая электронная микроскопия (микроскоп JSM 5300, JEOL, Япония; энергодисперсионный спектрометр INCA, Oxford). Прежде всего, проверялось предпо-

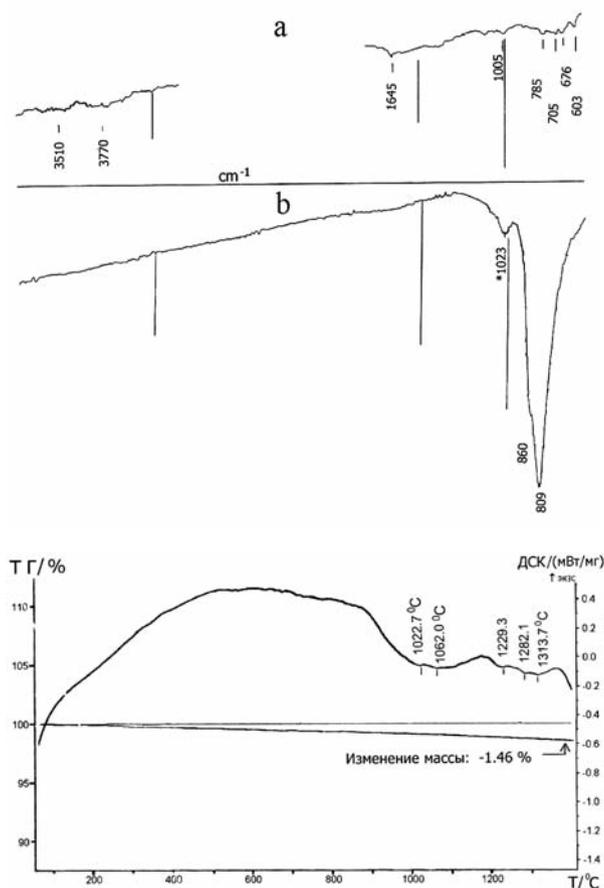


Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения повеллита: (а) метамиктного (слодковая ассоциация), (б) кристаллического (уранофановая ассоциация). * – Примесь глинистого силиката.

Рис. 5. Кривые дифференциального термического анализа и термогравиметрии кристаллического повеллита из уранофановой ассоциации. (Термическая установка Netzsch. СТА-449С. Скорость нагрева в атмосфере аргона 20°/мин. Навеска 8.5 мг. Аналитик В.В. Коровушкин.)

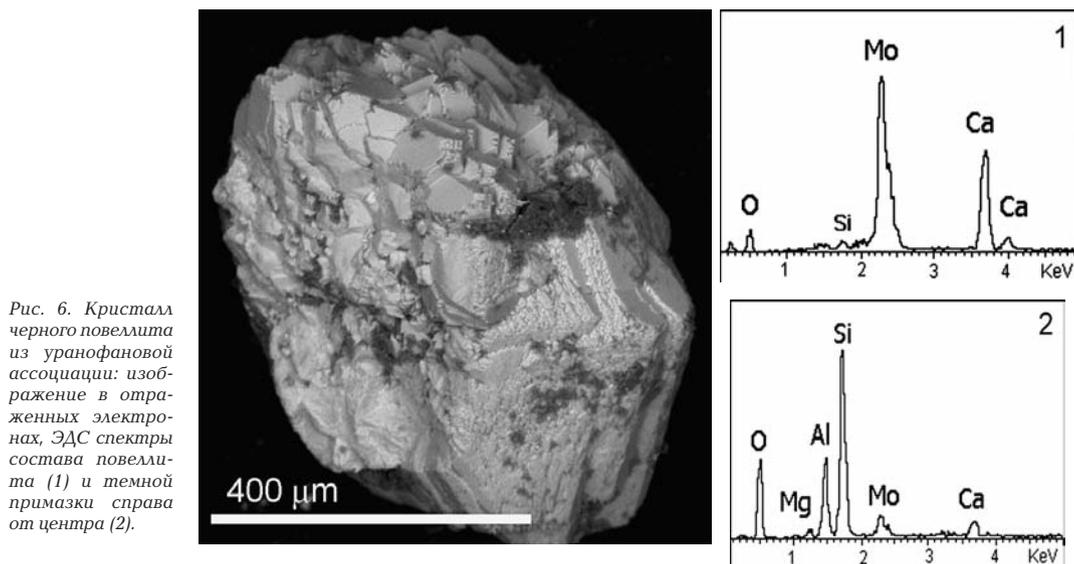


Рис. 6. Кристалл черного повеллита из уранофановой ассоциации: изображение в отраженных электронах, ЭДС спектры состава повеллита (1) и темной примазки справа от центра (2).

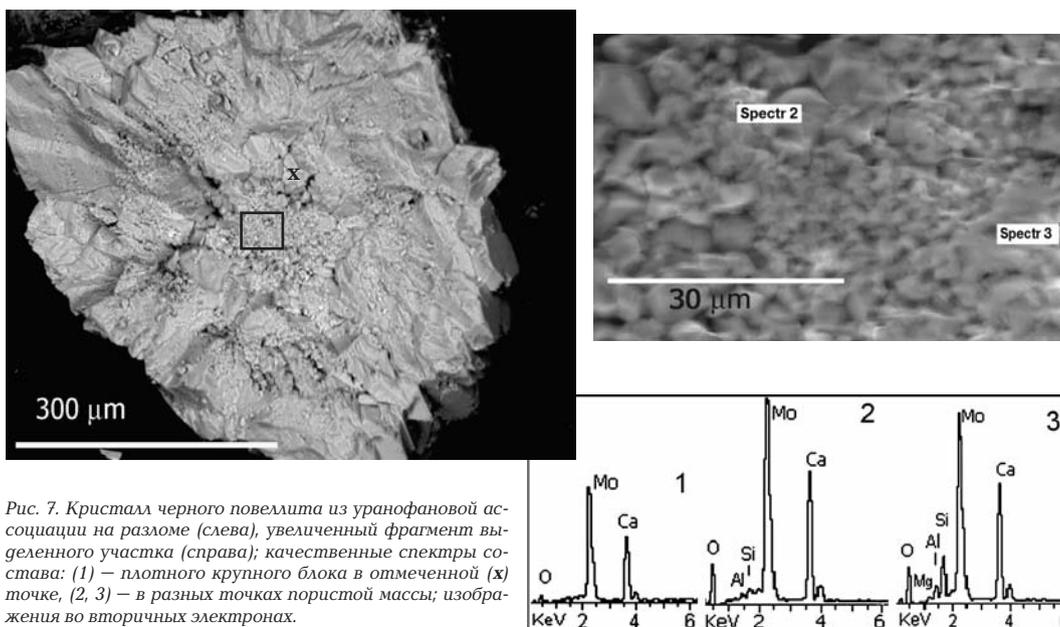


Рис. 7. Кристалл черного повеллита из уранофановой ассоциации на разломе (слева), увеличенный фрагмент выделенного участка (справа); качественные спектры состава: (1) – плотного крупного блока в отмеченной (x) точке, (2, 3) – в разных точках пористой массы; изображения во вторичных электронах.

ложение о рассеянии в повеллите высокодисперсной примесной минерализации, изменяющей цвет минерала. Присутствие посторонних минеральных фаз в повеллите не выявлено.

Под электронным микроскопом отчетливо проявляется несовершенство поверхности граней «тетрагональной дипирамиды» черного повеллита. Грани покрыты «головками» микрочастиц разных размеров (рис. 6). Крайне интересным оказалось наблюдение внутреннего строения на поверхности разлома дипирамидальных кристал-

литов. На изображении в режиме рельефа (во вторичных электронах) виден футлярноподобный характер дипирамидального кристаллического образования с широким сплошным слоем у поверхности, разориентированной блочностью в середине и порошкообразным, пористым строением в центре (рис. 7). Дисперсность кристаллита возрастает от поверхности к центру, а центр выглядит как рыхлое, субмикроблочное (поликристаллическое) образование. Кальций-молибдатный состав сохраняется неизменным во всем его объеме.

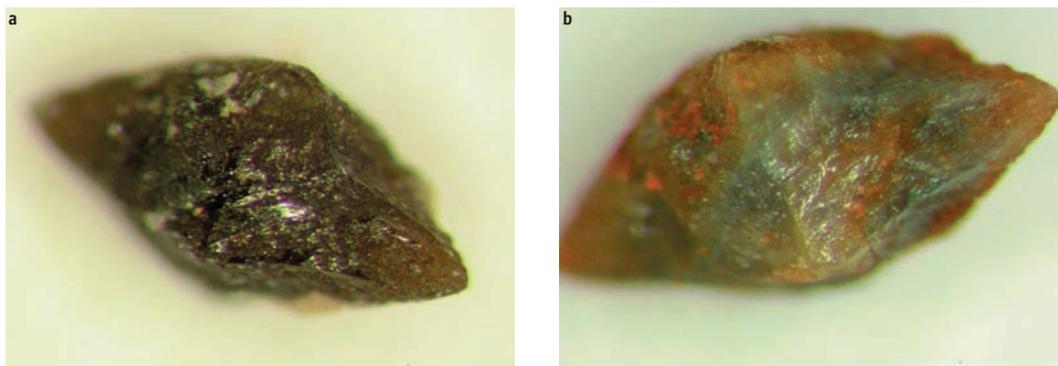


Рис. 8. Кристалл повеллита из силикатной (уранофановой) ассоциации: до прокаливания (а) и после прокаливания (б). Размер кристалла ~ 1 мм.

В различных точках кристалла иногда (в незначительном количестве), помимо Са и Мо, обнаруживается примесь U или Pb. Присутствие этих примесных элементов в повеллите Бота-Бурума отмечалось ранее в работе Е.В. Копчёновой и К.В. Скворцовой (1958). Мы рассматриваем этот факт как следствие нарушения текстурной однородности кристаллов в процессах их посткристаллизационного преобразования. Такие процессы (продолжающегося) гипергенеза привели к образованию микроблочности и пористости минерального вещества внутри кристалла. Растворы, проникая в объем дипирамидальных кристаллов повеллита по микротрещинам, разрушали, прежде всего, центральную часть, состоящую из многочисленных центров кристаллизации. Разрушению способствовали многочисленные нарушения в ориентировке микрокристаллов, созданные в процессе роста и дальнейшего естественного отбора более крупных блоков, завершающих рост монокристалла. Процесс гипергенного разрушения кристаллов повеллита происходил весьма постепенно, с привнесом примесных элементов, появляющихся в растворах при гипергенезе (U, Pb, As и др.). К такому заключению приводит нас характер текстуры, выявленный при электронно-микроскопическом изучении на сколе кристалла.

Не является ли совокупность особенностей внутреннего строения первопричиной необычной черной окраски повеллита? Ведь, по справочным данным (Лазаренко, 1963), наиболее характерный, типичный, бледно-желтый цвет минерала относится к его диагностическим признакам. Определенные структурные нарушения могут быть сняты термообработкой, которая и была предпринята авторами.

Прокаливание до 700°C черных дипирамидальных кристалликов (без их растирания) на воздухе в муфельной печи привело к изменению их окраски на традиционную для повеллита зеленовато-желтую, слегка сероватую (рис. 8). Сплошная поверхность на сколе прокаленного кристалла (рис. 9) указывает на уплотнение микроблочной структуры вещества, которое наблюдалось в черных «кристаллах» до прокаливания (см. рис. 7). Анализы в точках на поверхности скола прокаленного кристалла показали, что его элементный состав практически не изменился. Отмечено присутствие примеси Al в центральной зоне зерна; в широкой периферийной зоне пик Al слегка возрастает, появляется незначительный пик Si; эти элементы связаны, вероятно, с механической примесью талька.

Чёрный повеллит из слюдковой ассоциации

Индивидуализированные кристаллы повеллита (рис. 1) встречены в открытой на Бота-Буруме арсенатной урановой слюдке — урамарсит $(\text{NH}_4, \text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Сидоренко и др., 2007). Черные дипирамиды как бы впаиваны в пластинчатые образования урамарсита.

Под поляризационным микроскопом в иммерсионных препаратах обнаруживается оптическая изотропность черных кристаллов повеллита, извлеченных из пластинчатых слюдковых выделений. Несмотря на то, что кристаллы повеллита из этой ассоциации имеют форму тетрагональных дипирамид, они не дают рентгеновской дифракционной картины, являясь, следовательно, рентгеноаморфными.

В ИК-спектрах поглощения отсутствуют полосы повеллита (рис. 4а); но здесь обнару-

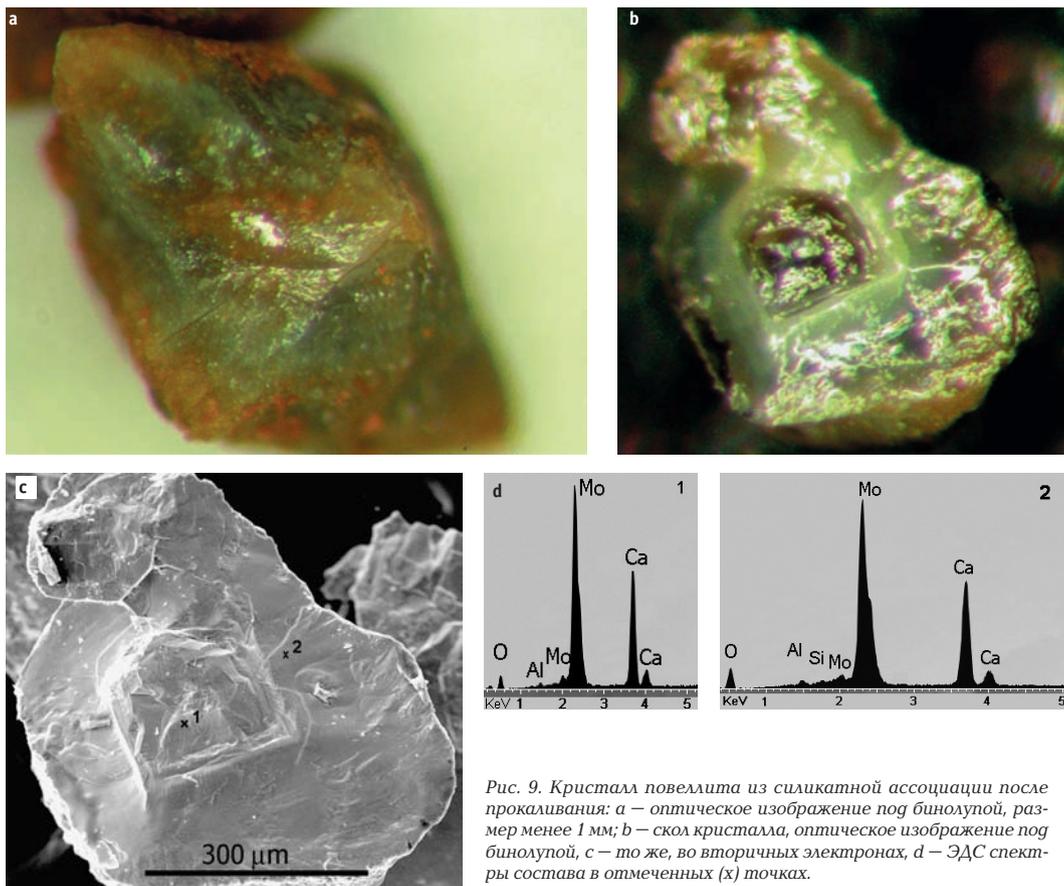


Рис. 9. Кристалл повеллита из силикатной ассоциации после прокаливания: а – оптическое изображение под бинокулой, размер менее 1 мм; б – скол кристалла, оптическое изображение под бинокулой, с – то же, во вторичных электронах, д – ЭДС спектры состава в отмеченных (х) точках.

жены слабые пики воды и оксида Мо (на уровне фона), что указывает на существенное изменение минерала. Ранее отмечалась (Годовиков, 1975) определённая неустойчивость повеллита, который «в поверхностных условиях... легко переходит в молибденовую кислоту и водные молибдаты».

Совокупность полученных характеристик этого повеллита, а именно морфология выделений в виде кристаллов, оптическая изотропность, рентгеноаморфность, наличие линий Мо-оксида в ИК спектре, позволяет говорить о *метамиктном состоянии кристаллов повеллита* из слюdkовой ассоциации.

Термин «метамиктный» минерал ввел в минералогию Брёггер (Brögger, 1896). В термин вложено понятие «mix otherwise», означающее буквально «минерал, в котором расположение молекул в кристаллической структуре иное, чем в первичном кристалле». Это в предельном случае имеет своим следствием аморфное состояние минерала при сохранении кристаллической морфологии, оптическую изотропность, отсутствие

спайности, раковистый излом. Таким образом, для метамиктного состояния основным признаком является сохранение кристаллической формы при нарушении (до исчезновения) трехмерной периодичности в кристаллической структуре минерала. Именно эти признаки характерны для черного повеллита в слюdkовой ассоциации. Это нарушение структуры может быть связано с воздействием на минерал достаточно энергичного излучения, которое ведет к смещению атомов с их позиций в кристаллической структуре минерала. К такого рода природным источникам излучения относятся радиоактивные элементы и прежде всего уран, торий, а также K^{40} , радиоактивный распад которых сопровождается испусканием α -, β - и γ -излучений. Наиболее эффективна α -составляющая, способная сместить атомы с их позиций в структуре. Примером визуализации такого эффекта являются окрашенные «дворики» вокруг минеральных включений с радиоактивными элементами в прозрачных бесцветных монокристаллах кварца.

Рентгеноаморфное, каким является метамиктное состояние, имеет еще одну характеристику — повышенную потенциальную энергию в сравнении с энергией того же вещества, но в кристаллическом состоянии. Нагревание метамиктного минерала ведет к высвобождению этой энергии, что регистрируется на кривых дифференциального термического анализа (ДТА) в форме экзоэффекта при температуре (t° рекалесценции) значительно более низкой, чем температура деструкции или плавления этого минерала. Подобным высвобождением энергии можно объяснить экзотермический эффект на ДТА кривой уранофанового повеллита, который уже потерял свою типичную желтоватую окраску (указывая этим на идущие преобразования минерального вещества), однако сохранил ещё способность дифрагировать. Вероятно, максимальная степень изменения, приводящая к полной аморфизации, и проявляется в слюдковом повеллите. К сожалению, недостаток материала не позволил провести термический анализ повеллита слюдкового.

Прокаливание метамиктного минерала либо восстанавливает исходную кристаллическую структуру (рекристаллизация, когда в образце сохранились минимальные фрагменты исходной структуры), либо кристаллизует простые оксиды минералообразующих элементов. В любом случае происходит раскристаллизация аморфного вещества. Подобную раскристаллизацию «пористого», но кристаллического вещества мы наблюдали после прокалывания черных дипирамидальных кристаллов уранофанового повеллита.

Метамиктное состояние не свойственно повеллиту, поэтому возникает вопрос: что привело кристаллическую структуру исследуемого минерала с гетеродесмическим характером межатомных связей (степень ионности связей Са-О почти в два раза выше, чем Мо-О) в метамиктное, т.е. аморфное, состояние, сохранив его монокристалльный облик? Как уже отмечено выше, переход из кристаллического состояния в метамиктное, как правило, провоцируется облучением вещества (кристалла). В рассматриваемом случае источником радиоактивного излучения может являться минеральная матрица, в которой находится повеллит, поскольку эти черные кристаллы погружены непосредственно во вторичные минералы урана.

Судя по близким размерам зерен повеллита в разных, рассматриваемых здесь, минеральных матрицах и совершенно одинаковой морфологии дипирамидальных кристаллов, можно говорить об одновременном

образовании этого повеллита на данном месторождении. Характер его выделений показывает, что образование повеллита предшествовало уранильной минерализации. Различное структурное состояние повеллита (в слюдковой и силикатной ассоциации) может свидетельствовать о различной длительности контакта минерала с радиоактивными элементами, и, соответственно, о различной степени гипергенного изменения минерала (например, гидратированности, микроблочности и т.п.). Этот факт логично объясняется, если исходить из общей закономерности (и стадийности) гипергенного минералообразования урана (Белова, 2000; Белова, Дойникова, 2003; Дойникова и др., 2003). Урановые слюдки образуются на более глубокой стадии окисления, чем силикаты уранила. Присутствие слюдок характеризует более длительный процесс уранильного минералообразования. Следовательно, повеллит слюдковый претерпел более длительное воздействие радиоактивной среды. Повеллит уранофановый имел менее длительный контакт со средой уранового минералообразования, что привело лишь к нарушению сплошности вещества (текстуры) внутри кристаллов, но было недостаточно для исчезновения анизотропности минерала и способности его к дифракции. Г.К. Кривоконовой было отмечено (устное сообщение), что при раскаливании кристаллов силикатного повеллита они черные только с поверхности, а внутри — желтовато-белые. Это наблюдение поддерживает наше предположение о радиационной природе его черной окраски. Иными словами, более длительный контакт с радиацией приводит не только к нарушениям, но и к метамиктному радиационному распаду, что имеет место в слюдковой ассоциации повеллита. Относительно менее облученный повеллит в силикатной ассоциации сохраняет трехмерную упорядоченность кристаллической структуры при высокой блочности.

Различие минеральных образований, содержащих дипирамиды повеллита, объясняется неравномерностью условий образования вторичных минералов урана, которая отмечена в работе Е.В. Копчёновой и К.В. Скворцовой, многие годы изучавших минералогию этого месторождения. «Окисление настуран-сульфидного оруденения месторождения Бота-Бурум, приуроченного к гидротермально изменённым кислым эффузивам, протекает по зонам интенсивной трещиноватости, с чем связано весьма неравномерное развитие вторичной минерализации» (Копчёнова, Скворцова, 1958).

Здесь, как и позднее, в описании стадийности гипергенного уранового минералообразования (Белова, Дойникова, 2003), указано, что гидроксиды и силикаты урана выделяются в нейтральных и слабощелочных средах, а урановые слюдки в кислых.

Суммируя результаты исследований, направленных на выяснение природы черной окраски повеллита, авторы пришли к выводу о её связи с радиационным воздействием на минерал, которое привело к изменению структуры от микроблочной до полной потери её трехмерной упорядоченности. Таким образом уменьшаются БКР (блоки когерентного рассеяния) и происходит метамиктизация, совершенно не свойственная такому минералу, как повеллит. Радиационная среда приводит к нарушению координации молибдена в повеллите. Соответственно, в структуре минерала меняется и характер химической связи, искажается координационный полиэдр молибдена при неизменности шестивалентного состояния Мо в окислительной обстановке зоны гипергенеза. Мы предполагаем, что данное явление аналогично почернению фосфатной (и арсенатной) урановой слюдки в результате появления в кристаллической структуре пирофосфатных (пироарсенатных) комплексов (Белова и др., 1992). Изменение при отжиге черной окраски повеллита на характерную зеленовато-желтую является четким свидетельством радиационного происхождения структурных нарушений этого минерала и необычной его окраски.

Таким образом, черный цвет повеллита можно рассматривать как индикатор радиоактивности вмещающих горных пород. Такая специфическая окраска повеллита может послужить характерным признаком в практике поиска месторождений радиоактивных элементов.

Тесная ассоциация повеллита с вторичными минералами урана, условия образования которых известны, свидетельствует об устойчивости повеллита в условиях близнейтральной и кислой среды. Это позволяет вспомнить многочисленные публикации о причинах метамиктизации минералов, среди которых отмечалась и роль гидратации. В нашем случае выявленная микроблочность способствовала этому процессу, а гипергенные растворы, наряду с другими примесными элементами, приносили в минерал уранил, который был источником радиоактивного облучения уже в межблоковом пространстве кристаллитов.

Установленный и изученный нами факт существования метамиктного повеллита является интересным выводом данной работы.

В минералогии до настоящего времени явление метамиктизации связывалось исключительно с радиоактивными элементами (U, Th), создающими собственные минералы или изоморфно входящими в структуру других минералов. Вероятно, здесь важную роль сыграл незначительный размер кристаллов повеллита (несколько миллиметров) по сравнению с объемом окружающей его урановой минерализации. Возможно, такому значительному структурному нарушению способствует поливалентность одного из минералообразующих элементов (Mo).

Зафиксированное явление аморфизации повеллита должно привлечь внимание минералогов, поскольку сам факт метамиктизации молибдата кальция позволяет предположить возможность аналогичного преобразования и для других минералов.

Литература

- Белова Л.Н. Условия образования зон окисления урановых месторождений и скопелений урановых минералов в зоне гипергенеза // Геол. рудн. месторожд. **2000**. Т. 42. № 2. С. 113–121.
- Белова Л.Н., Горшков А.И., Дойникова О.А., Диков Ю.П., Любомилова Г.В., Сивцов А.В. Новые данные о U^{4+} -содержащих слюдках // ДАН. **1992**. Т. 325. № 1. С. 139–141.
- Белова Л.Н., Дойникова О.А. Условия образования урановых минералов в зоне окисления урановых месторождений // Геол. рудн. месторожд. **2003**. Т. 45. № 2. С. 148–151.
- Гоговиков А.А. Минералогия. М.: Недра, **1975**. 520 с.
- Дойникова О.А., Белова Л.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В. Урановая чернь: вопросы генезиса и минерального состава // Геол. рудн. месторожд. **2003**. Т. 45. № 6. С. 514–530.
- Копчёнова Е.В., Скворцова К.В. Урансодержащий повеллит // Труды 2-й Международной конференции по применению атомной энергии в мирных целях. Москва: Изд. ГУ по использованию атомной энергии при СМ СССР. **1958**. Т. 3. С. 192–193.
- Лазаренко Е.К. Курс минералогии. М.: Высшая школа. **1963**. 560 с.
- Сигоренко Г.А., Чуканов Н.В., Чистякова Н.И., Бебешко Г.И., Загов А.Е., Наумова И.С. Урамарсит $(NH_4, H_3O)_2(UO_2)_2(AsO_4, PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — новый минерал группы метатенита // ДАН. **2007**. Т. 415. № 6. С. 804–808.
- Фекличев В.В. Диагностические спектры минералов. М.: Недра. **1977**. 288 с.
- Brügger W. Die Mineralien der Sienit-pegmatit-gänge der süd-norwegischen Angitung Nephelinsyenite // Zeitschr. Kristallogr., Mineral. **1896**. Bd. 16.